

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-241372

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/027
C08F290/12
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-040301

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 18.02.2002

(72)Inventor : IWANAGA SHINICHIRO
IWAMOTO SATOSHI
KIMURA TORU
NISHIMURA YOKO
NISHIKAWA KOJI

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition capable of forming a radiation-sensitive resin composition film thicker than plating and having high resolution.

SOLUTION: The radiation-sensitive resin composition comprises (A) an unsaturated group-containing alkali-soluble resin obtained by reacting 100 pts.wt. copolymer consisting of 1-40 wt.% constitutional units derived from a radical-polymerizable compound (a) having a carboxyl group, 1-50 wt.% constitutional units having a phenolic hydroxyl group derived from a radical-polymerizable compound (b-1) having a phenolic hydroxyl group or a radical-polymerizable compound (b-2) having a functional group convertible to a phenolic hydroxyl group after synthesis of the copolymer and the balance constitutional units derived from another radical-polymerizable compound (c) with 0.1-20 pts.wt. radical-polymerizable compound (d) having an epoxy group, (B) a compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and (C) a radiation radical polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-241372

(P2003-241372A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/12		C 0 8 F 290/12	4 J 0 2 7
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-40301 (P2002-40301)

(22) 出願日 平成14年2月18日 (2002.2.18)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 岩永 伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 岩本 聡

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 めっきの高さ以上の感放射線性樹脂組成物塗膜が形成でき、かつ高い解像性を有する感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (a) に由来する構成単位を1~40重量%、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1) または共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2) に由来するフェノール性水酸基を有する構成単位を1~50重量%含有し、残分が他のラジカル重合性化合物 (c) に由来する構成単位である共重合体100重量部に対し、(d) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物0.1~20重量部を反応せしめて得られる不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (a) に由来する構成単位を 1～40 重量%、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1) または共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2) に由来するフェノール性水酸基を有する構成単位を 1～50 重量%含有し、残分が前記化合物 (a)、(b-1)、(b-2) および下記化合物 (d) 以外の他のラジカル重合性化合物 (c) に由来する構成単位である共重合体 100 重量部に対し、(d) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 0.1～20 重量部を反応せしめて得られる不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 前記ラジカル重合性化合物 (b-1) が、 α -メチル- ρ -ヒドロキシスチレンであることを特徴とする、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする金属パターンの製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の方法により形成された金属パターンを用いることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

- 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物、これを用いた金属パターンおよびこれらを用いた半導体デバイスに関する。さらに詳しくは、半導体デバイスを作製するにあたり必要とされる導通部を形成するためのフォトファブリケーション用感放射線性樹脂組成物およびこれを用いた形成された金属パターンおよび半導体デバイスに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気めっきを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。

【0003】 近年、電子機器のダウン・サイジングに伴い、LSIの高集積化、多層化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような高密度実装においては、電解めっきにより形成される金属導体への要求が強くなり、その金属パターンの微細化

が進んでいる。このような金属パターンとしては、微小電極と呼ばれるバンプや電極までの導通部を形成するための配線がある。いずれも、パッケージの小型化や多ピン化さらには多層化により、金属パターンの微細化が必要になってきている。例えば、微小突起電極であるバンプについて、現在、高さ20 μ m程度の金バンプは40 μ mピッチ以上の間隔で配置されており、バンプ間に8～10 μ mのスペースを有している。これが、デバイス高性能・小型化に伴いバンプピッチがより細くなり25 μ mピッチバンプが必要とされている。

【0004】 このような微細な金属パターンを形成するための感放射線性樹脂組成物に対する要求項目としては、バンプ等を形成する際に要求されるめっきの高さ以上の感放射線性樹脂組成物塗膜を形成できること、高い解像性を有すること、例えば金バンプ形成用途では20 μ m以上の膜厚で25 μ mピッチの解像性を有すること、配線用途では10 μ mの膜厚で5 μ mの配線の解像性を有することである。さらに、感放射線性樹脂組成物を硬化させることにより得られたパターン状硬化物をマスク材として電解めっきを行う際に、めっき液に対する十分な濡れ性およびめっき耐性を有すること、めっき後に形成された金属パターンに損傷を与えずにパターン状硬化物が剥離液等で容易かつ十分に剥離されることなどが求められる。

【0005】 しかし、従来の金属パターン形成用感放射線性樹脂組成物では、上記のような十分な解像性とめっき耐性等の他の特性を両立することは困難であった。金属パターン形成用感放射線性樹脂組成物の解像性が乏しいと、要求される微細な金属パターンを形成することが困難であり、かつそれを用いた半導体デバイスの作成が困難となる。また、めっき液の濡れ性が乏しいとめっき液が微細なパターンに十分に供給されず金属パターンが形成できず、めっき耐性が乏しいと導通部が短絡し、デバイスが正常に動作しない問題が発生する。

【0006】

【発明の目的】 本発明は、バンプ等を形成する際に要求されるめっきの高さ以上の感放射線性樹脂組成物塗膜が形成でき、かつ高い解像性を有する感放射線性樹脂組成物を提供することを目的としている。また本発明は、得られたパターン状硬化物をマスク材として電解めっきを行う際に、めっき液に対する十分な濡れ性およびめっき耐性を有し、めっき後に形成された金属パターンに損傷を与えずに剥離液等でパターン状硬化物が容易かつ十分に剥離されるようなフォトファブリケーション用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の概要】 本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、

(A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物

(a) に由来する構成単位を 1～40 重量%、フェノー

ル性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1) または共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2) に由来するフェノール性水酸基を有する構成単位を 1~50 重量% 含有し、残分が前記化合物 (a)、(b-1)、(b-2) および下記化合物 (d) 以外の他のラジカル重合性化合物 (c) に由来する構成単位である共重合体 100 重量部に対し、(d) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 0.1~20 重量部を反応せしめて得られる不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤を含有することを特徴としている。

【0008】本発明に係る金属パターンの製造方法は、上記の感光性樹脂組成物を用いることを特徴としている。本発明に係る半導体デバイスの製造方法は、上記方法により形成された金属パターンを用いることを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物、これを用いた金属パターンおよびこれらを用いた半導体デバイスについて説明する。本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A) 不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤を含有する。

【0010】まず、本発明の感放射線性樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

〔(A) 不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂〕本発明で用いられる (A) 不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂 (以下、「アルカリ可溶性樹脂 (A)」ともいう。) は、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (a) と、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1) および/または共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2) と、その他のラジカル重合性化合物 (c) とから得られる共重合体 (以下、「共重合体 (I)」ともいう。) に、(c) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物を反応せしめることにより得ることができる。

【0011】カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (a)

カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (a) (以下、「カルボキシル基化合物 (a)」ともいう。) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-サクシノロイルエチル (メタ) アクリレート、2-マレインロイルエチル (メタ) アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル (メタ) アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート (市販品としては、例えばアロニックス M-5300 (商品名、東亜合成 (株) 製))、フタル酸モノヒドロ

キシエチルアクリレート (市販品としては、例えばアロニックス M-5400 (商品名、東亜合成 (株) 製))、アクリル酸ダイマー (市販品としては、例えばアロニックス M-5600 (商品名、東亜合成 (株) 製))、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (市販品としては、例えばアロニックス M-5700 (商品名、東亜合成 (株) 製)) などのモノカルボン酸; マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸などのカルボキシル基を有する (メタ) アクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用できる。

【0012】これらの中ではアクリル酸、メタクリル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。共重合体 (I) 中に占めるカルボキシル基化合物 (a) に由来する構成単位 (以下、「構成単位 (a)」ともいう。) は通常 1~40 重量% であり、好ましくは 5~30 重量%、特に好ましくは 10~20 重量% である。

【0013】構成単位 (a) の含有量によりアルカリ可溶性樹脂 (A) のアルカリ可溶性を調節することができ、構成単位 (a) の含有量が少なすぎると、アルカリ可溶性樹脂 (A) がアルカリ現像液に溶解し難くなるので、現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができないことがある。逆に構成単位 (a) の含有量が多すぎると、アルカリ可溶性樹脂 (A) のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解や現像液による膨潤で十分な解像度が得られないことがある。

【0014】フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1)、共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2)

フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (b-1) (以下、「フェノール性水酸基化合物 (b-1)」ともいう。) としては、例えば p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0015】これらの中で、p-ヒドロキシスチレンまたは α -メチル-p-ヒドロキシスチレンが好ましい。共重合体合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基を有するラジカル重合性化合物 (b-2) (以下、「官能基含有化合物 (b-2)」ともいう。) としては、p-

アセトキシスチレン、 α -メチル-p-アセトキシスチレン、p-ベンジロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニロキシスチレン、p-tert-ブチルジメチルシロキシスチレン等が挙げられる。

【0016】これらの官能基含有化合物(b-2)を用いた場合には、得られた共重合体は、適当な処理、例えば塩酸等を用いた加水分解を行うことにより、容易に前記官能基をフェノール性水酸基に変換することができる。

共重合体(I)中に占めるフェノール性水酸化化合物(b-1)または官能基含有化合物(b-2)に由来するフェノール性水酸基を有する構成単位(以下、「構成単位(b)」ともいう。)は、通常1~50重量%であり、好ましくは10~40重量%、特に好ましくは20~40重量%である。構成単位(b)の含有量が少なすぎると、感放射線性樹脂組成物の解像度およびめっき後の剥離性が低下し、逆に構成単位(b)の含有量が多すぎると、得られる共重合体の分子量が十分に上がらず、膜厚20 μ m以上の塗膜形成が困難になり、かつ解像性、めっき耐性が低下することがある。

【0017】他のラジカル重合性化合物(c)

他のラジカル重合性化合物(c)は、上記カルボキシル基化合物(a)、フェノール性水酸化化合物(b-1)、官能基含有化合物(b-2)および下記エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(d)以外のラジカル重合性化合物であり、このような他のラジカル重合性化合物(c)としては、(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、ニトリル基含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、ビニル類、アリル類、塩素含有重合性化合物、共役ジオレフィン等を挙げることができる。具体的には、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン等の芳香族ビニル類、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族アリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性

化合物；1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類を用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0018】共重合体(I)中に占める他のラジカル重合性化合物(c)に由来する構成単位は、通常10~80重量%、好ましくは20~60重量%である。ラジカル重合性化合物(c)を共重合することにより、共重合体(I)の機械的特性を適度にコントロールすることができ、アルカリ水溶液に対する溶解性を調整することもできる。

【0019】溶媒

共重合体(I)を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0020】触媒

共重合体(I)を製造する際に用いられる重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビ

スー (2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス (4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物; ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせることでレドックス型の開始剤としてもよい。

【0021】上記方法で得られる共重合体 (I) の重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常 1,000~100,000 であり、好ましくは 5,000~50,000、より好ましくは 10,000~30,000 である。

エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 (d)

エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 (d) (以下、「エポキシ基化合物 (d)」ともいう。) としては、例えば (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル (メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、シクロヘキセンオキシド (メタ) アクリレート等を挙げることができる。これらの中、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシブチルが特に好ましい。

【0022】アルカリ可溶性樹脂 (A) の調製

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂 (A) は、上記共重合体 (I) のカルボン酸と、上記エポキシ基化合物 (d) とを、例えば、臭化テトラブチルアンモニウムなどのアンモニウム系触媒を用いて反応させることで得られる。共重合体 (I) と、エポキシ基化合物 (d) とは、得られたアルカリ可溶性樹脂 (A) 100 重量部に対し、エポキシ基化合物 (d) の反応量が、通常 0.1~20 重量部、好ましくは 1~15 重量部となるような割合で用いられる。

【0023】エポキシ基化合物 (d) の反応量が 20 重量部以上であると微細な解像性が乏しくかつ、硬化物のめっき後の剥離が困難になることがある。また、0.1 重量部以下であると微細パターンの硬化性が不十分となり、良好なパターン形状が得られないことがある。共重合体 (I) のカルボン酸と、エポキシ基化合物 (d) との反応に用いられる反応溶媒は、共重合体 (I) の重合に用いたものと同じものを用いることができる。したがって、共重合体 (I) の重合反応終了後、所定温度まで冷却した後、反応系にエポキシ基を有するラジカル重合性化合物 (d) および触媒を添加して、共重合体 (I) のカルボン酸とエポキシ基の反応を重合反応に引き続いて行うことができる。

【0024】[(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和と二重結合を有する化合物] 本発明で用いられる少なくとも 1 個のエチレン性不飽和と二重結合を有する化合物 (以下、「エチレン性不飽和化合物 (B)」ともいう。) は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも 1 個有する常温で液体または固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として (メタ) アクリロイル基を持つ (メタ) アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。

【0025】(メタ) アクリレート化合物としては単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。このようなエチレン性不飽和化合物 (B) のうち単官能性化合物としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシルアミル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリ

ドン、N-ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、(メタ) アクリロニトリル、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0026】また、多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに (メタ) アクリル酸を付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0027】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は、市販されているものをそのまま用いることもできる。市販されているエチレン性不飽和化合物 (B) の具体例としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同

M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500 (以上、東亜合成 (株) 製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等の商品名で市販されているものを挙げることができる。

【0028】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は、単独でまたは2種以上を併用してもよく、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100重量部に対して、好ましくは10~250重量部、より好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部である。10重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250重量部を越えるとアルカリ可溶性樹脂 (A) との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 μ m以上の厚膜を形成することが困難になることがある。

【0029】〔(C) 放射線ラジカル重合開始剤〕本発明で用いられる放射線ラジカル重合開始剤 (C) としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -アセトキシベンゾフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、 α , α -ジメトキシ- α -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノ-1,4-ナフトキノ-1,4-ナフトキノなどのキノ-1,4-ナフトキノ類；フェナシクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス (トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；[1,2'-ビスイミダゾール]-3,3',4,4'-テトラフェニル、[1,2'-ビスイミダゾール]-1,2'-ジクロロフェニル-3,3',4,4'-テトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシド類などが挙げられる。

【0030】市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、ルシリンLR8728、ルシリンTPO（以上、BASF（株）製）、ダロキュア1116、1173（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）などの商品名で市販されているものを挙げることができる。

【0031】また、必要に応じてメルカプトベンゾチオアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する化合物を上記ラジカル重合開始剤と併用することもできる。上述した放射線ラジカル重合開始剤（C）の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 α,α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン類、フェナシルクロライド、トリプロメチルフェニルスルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、1,2'-ビスイミダゾール類と4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンとメルカプトベンゾチオアゾールとの併用、ルシリンTPO（商品名）、イルガキュア651（商品名）などを挙げることができる。

【0032】これらの放射線ラジカル重合開始剤（C）は、単独でまたは2種以上組み合わせで使用することができる。その使用量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100重量部に対して好ましくは0.1~50重量部、より好ましくは1~30重量部、特に好ましくは2~30重量部である。この使用量が1重量%以下であると、酸素によるラジカルの失活の影響（感度の低下）を受けやすく、また50重量%を越えると、相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。

【0033】また、これら放射線ラジカル重合開始剤（C）は、放射線増感剤とを併用することも可能である。

【その他の成分】本発明では、上述のアルカリ可溶性樹脂（A）、エチレン性不飽和化合物（B）、および放射線ラジカル重合開始剤（C）の他に、必要に応じて、溶剤、各種の添加剤などの成分を使用することができる。

【0034】溶剤

有機溶剤としては、アルカリ可溶性樹脂（A）および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものを用いられる。このような有機溶剤としては、アルカリ可溶性樹脂（A）を製造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテ

ル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

【0035】これらの有機溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成の容易性から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。

【0036】上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

熱重合禁止剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-(1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル)エチリデン)ビスフェノール、4,4',4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4,4',4''-エチリデントリスフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。

【0037】これら熱重合禁止剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

界面活性剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性を向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。

【0038】界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100（以上、BMケミー社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同

S-141、同S-145（以上、旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（以上、東レダウコーニングシリコン（株）製）などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。

【0039】これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性を有する共重合体（A）100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

接着助剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0040】接着助剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100重量部当たり5重量部以下が好ましい。

酸無水物

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うために、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリット、グリセリントリス無水トリメリットなど

の酸無水物を添加することもできる。

【0041】充填材、着色剤、粘度調整剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。

【0042】着色剤としては、アルミナ白、クレイ、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカークレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。

【0043】粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これら添加剤の配合量は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲であればよく、好ましくは、得られる組成物に対して50重量%以下である。

〔感放射線性樹脂組成物の調製〕本発明の感放射線性樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記（A）、（B）、（C）の各成分と、必要に応じてその他の成分とを公知の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材および顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を混合、分散させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて各成分または得られる組成物をろ過してもよい。

【0044】〔感放射線性樹脂組成物の用法〕以上述べたような本発明の感放射線性樹脂組成物は用途に応じて、液状のまま使用する方法、あるいは予め可とう性のベースフィルム上に感放射線性樹脂組成物を塗布・乾燥して感放射線性の塗膜（感光層）を形成し、これを基板に貼り付けて使用する方法（ドライフィルム法）のいずれの方法でも用いることができる。但し、ドライフィルム法の場合は、ベースフィルム上に形成された感光層は、未使用時、この上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

【0045】ドライフィルム用のベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～125μmの範囲が好ましい。塗膜の形成には、アプリケーション、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、ダイコーター、スピンコーター、スクリ

ーン印刷などが使用される。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0046】ドライフィルム用のカバーフィルムは、未使用時の感光層を安定に保護しておくためのものであり、使用時に除去される。したがって、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な剥離性を有する必要がある。このような条件を満たすカバーフィルムとしては、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが使用できる。また、シリコンをコーティングまたは焼き付け

した上記フィルムを用いてもよい。カバーフィルムの厚さは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度がよい。

【0047】また、カバーフィルムは酸素不透過性であり、露光時における酸素の悪影響を防止する。また、露光時に密着されるパターン形成用のフォトマスクの粘着を防止するために、感光層上にさらに水溶性樹脂組成物の層を形成することができる（このようなドライフィルムの場合は、水溶性樹脂組成物の層上にカバーフィルムを積層して保存される）。水溶性樹脂組成物の層は、ポリビニルアルコールまたは部分けん化ポリ酢酸ビニルの $5 \sim 20$ 重量%水溶液を乾燥膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥することにより形成される。なお、水溶性樹脂組成物の水溶液にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加することもできる。この水溶液の調製に際しては、液の粘度および消泡性を考慮して、溶剤、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなど、あるいは市販の水溶性消泡剤などを添加することもできる。

【0048】本発明に係る感放射線性樹脂組成物から金属パターンを形成するには、従来公知の方法が採用され、例えば感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気めっきを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせる方法が挙げられる。また半導体デバイスは上記方法により形成した金属パターンを用いて従来公知の方法により製造される。

【0049】次に、塗膜（感光層）の形成方法および塗膜の処理法についてさらに詳しく説明する。

1. 塗膜の形成方法：

1-1 液状樹脂組成物を使用した場合

上述した感放射線性樹脂組成物の溶液を所定の基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。基板上への塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アブリケーター法などが適用できる。なお、本発明組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常は $60 \sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で、 $3 \sim$

15 分間程度である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。

【0050】本発明の感放射線性樹脂組成物を塗布した基板をメッキ処理してパンプまたは配線を形成する場合は、基板表面に金属がコーティングされている必要がある。基板表面を金属でコーティングする方法として、金属を蒸着する方法、スパッタリングする方法等があるが、本発明において使用される基板に使用する金属のコーティング方法は特に限定されるものではない。

2. 放射線照射方法：得られた塗膜に所定のパターンを有するフォトマスクを介し、例えば波長が $300 \sim 500 \text{nm}$ の紫外線または可視光線などの放射線を照射して、例えばパンプパターンや配線パターン以外の露光部を硬化させることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味し、光源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、例えば高圧水銀灯使用の場合、 $100 \sim 1500 \text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲である。

3. 現像方法：放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。

【0051】また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常 $30 \sim 360$ 秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を $30 \sim 90$ 秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、ホットプレート、オープンなど加熱下で乾燥させる。

4. 後処理：本発明の組成物から得られる塗膜は、前記の放射線照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の放射線照射（以下、後露光という）や加熱によってさらに硬化させることがで

きる。後露光としては、前記放射線照射方法と同様の方法で行うことができ、放射線照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合 100~2000 mJ/cm² の範囲が好ましい。また、加熱する際は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、例えば 60~100℃ で所定の時間、例えばホットプレート上なら 5~30 分間、オーブン中では 5~60 分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターンの硬化膜を得ることができる。

5. めっき処理：後処理を行った基板を、電気めっき用の各種めっき液に浸漬し、所望のめっき厚となるように電流値および通電時間を設定してめっきを行う。

6. 剥離処理：例えば、めっき処理した基板から本発明の硬化膜を剥離するには、30~80℃ にて攪拌中の剥離液に該基板を 5~30 分間浸漬すればよい。ここで使用される剥離液としては、例えば、第 4 級アンモニウム塩の水溶液や第 4 級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水との混合溶液を挙げることができる。また、同様の剥離液を使用し、スプレー法、シャワー法およびパドル法により剥離することも可能である。

【0052】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、特にことわりのない限り、部は重量部、%は重量%を示す。

【0053】

【合成例 1】（アルカリ可溶性樹脂（A-1）の合成）還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル（重合開始剤）3.0 g、乳酸エチル（溶媒）150 g、アクリル酸 5 g、メタクリル酸 7 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35 g、イソボルニルアクリレート 24 g および n-ブチルアクリレート 29 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を 80℃ まで上昇させ、この温度で 7 時間重合を行った後、溶液を 100℃ に昇温して、1 時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0054】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 3 g、p-メトキシフェノール 0.1 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.3 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を 80℃ まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を 16 時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、アルカリ可溶性樹脂（A-1）を樹脂溶液として得た。

【0055】

【合成例 2】（アルカリ可溶性樹脂（A-2）の合成）還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾ

イソブチロニトリル（重合開始剤）3.0 g、乳酸エチル（溶媒）150 g、アクリル酸 5 g、メタクリル酸 7 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35 g、イソボルニルアクリレート 24 g および n-ブチルアクリレート 29 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を 80℃ まで上昇させ、この温度で 7 時間重合を行った後、溶液を 100℃ に昇温して、1 時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

10 【0056】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 10 g、p-メトキシフェノール 0.33 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1.0 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を 80℃ まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を 16 時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、アルカリ可溶性樹脂（A-2）を樹脂溶液として得た。

【0057】

20 【合成例 3】（アルカリ可溶性樹脂（A-3）の合成）還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル（重合開始剤）3.0 g、乳酸エチル（溶媒）150 g、アクリル酸 5 g、メタクリル酸 7 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35 g、スチレン 24 g および n-ブチルアクリレート 29 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を 80℃ まで上昇させ、この温度で 7 時間重合を行った後、溶液を 100℃ に昇温して、1 時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

30 【0058】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 3 g、p-メトキシフェノール 0.1 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.3 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を 80℃ まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を 16 時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、アルカリ可溶性樹脂（A-3）を樹脂溶液として得た。

【0059】

40 【合成例 4】（アルカリ可溶性樹脂（A-4）の合成）還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル（重合開始剤）3.0 g、乳酸エチル（溶媒）150 g、アクリル酸 12 g、メタクリル酸 6 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35 g、スチレン 15 g および n-ブチルアクリレート 32 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を 80℃ まで上昇させ、この温度で 7 時間重合を行った後、溶液を 100℃ に昇温して、1 時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液

を得た。

【0060】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 5 g、p-メトキシフェノール 0.17 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.5 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却しアルカリ可溶性樹脂 (A-4) を、樹脂溶液として得た。

【0061】

【合成例5】(アルカリ可溶性樹脂 (A-5) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0 g、乳酸エチル (溶媒) 150 g、アクリル酸 30 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 10 g、イソボルニルアクリレート 20 g およびn-ブチルアクリレート 30 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行なった後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0062】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 15 g、p-メトキシフェノール 0.5 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1.5 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、アルカリ可溶性樹脂 (A-5) を樹脂溶液として得た。

【0063】

【合成例6】(共重合体 (A-6) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0 g、乳酸エチル (溶媒) 150 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35 g、イソボルニルアクリレート 24 g およびn-ブチルアクリレート 41 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行なった後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0064】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 10 g、p-メトキシフェノール 0.33 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1.0 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、共重合体 (A-6) を樹脂溶液として

得た。

【0065】

【合成例7】(共重合体 (A-7) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0 g、乳酸エチル (溶媒) 150 g、アクリル酸 30 g、メタクリル酸 25 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 10 g、イソボルニルアクリレート 15 g およびn-ブチルアクリレート 20 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行なった後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0066】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 1 g、p-メトキシフェノール 0.03 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.1 g を前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、共重合体 (A-7) を樹脂溶液として得た。

【0067】

【合成例8】(共重合体 (A-8) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0 g、乳酸エチル (溶媒) 150 g、アクリル酸 15 g、メタクリル酸 20 g、スチレン 10 g、イソボルニルアクリレート 25 g およびn-ブチルアクリレート 30 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行なった後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行なった。

【0068】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 5 g、p-メトキシフェノール 0.17 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.5 g を反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行なった。その後、溶液を室温まで冷却し、共重合体 (A-8) を樹脂溶液として得た。

【0069】

【合成例9】(共重合体 (A-9) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0 g、乳酸エチル (溶媒) 150 g、アクリル酸 15 g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 55 g、イソボルニルアクリレート 10 g およびn-ブチルアクリレート 20 g を仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した

後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行った後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0070】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 5g、p-メトキシフェノール 0.17g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.5gを前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行った。その後、溶液を室温まで冷却し、共重合体 (A-9) を樹脂溶液として得た。

【0071】

【合成例10】(共重合体 (A-10) の合成) 還流器のついたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0g、乳酸エチル (溶媒) 150g、アクリル酸 5g、メタクリル酸 7g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 36g、イソボルニルアクリレート 23gおよびn-ブチルアクリレート 20gを仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行った後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行った。その後、溶液を室温まで冷却し、共重合体 (A-10) を樹脂溶液として得た。

【0072】

【合成例11】(共重合体 (A-11) の合成) 還流器のつ

いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾイソブチロニトリル (重合開始剤) 3.0g、乳酸エチル (溶媒) 150g、アクリル酸 10g、メタクリル酸 18g、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 20g、イソボルニルアクリレート 23gおよびn-ブチルアクリレート 29gを仕込み、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。完全に溶解した後、溶液の温度を80℃まで上昇させ、この温度で7時間重合を行った後、溶液を100℃に昇温して、1時間重合を行って、共重合体を含む反応溶液を得た。

【0073】反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、グリシジルメタクリレート 25g、p-メトキシフェノール 0.83g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 2.5gを前記反応溶液に添加し、完全に溶解するまで攪拌した。その後、溶液を80℃まで昇温し、共重合体中のカルボン酸とグリシジルメタクリレート中のエポキシ部位の付加反応を16時間行った。その後、溶液を室温まで冷却し、樹脂溶液として共重合体 (A-11) を得た。

【0074】上述のように合成した共重合体の重合結果を、表1に示した。エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と、反応せしめる前の共重合体 (I) の反応率と、反応後のアルカリ可溶性樹脂 (A) の分子量を示した。

【0075】

【表1】

表 1

	a		b	c			d	共重合体 (I)	アルカリ可溶性樹脂 (A)
	AA	MA	PIPE	St	IBXA	n-BA	GMA	反応率	重量平均分子量
合成例1	5	7	35	—	24	29	3	99%	12,000
合成例2	5	7	35	—	24	29	10	99%	12,500
合成例3	5	7	35	24	—	29	3	99%	9,500
合成例4	12	6	35	15	—	32	5	100%	14,200
合成例5	30	—	10	—	20	30	15	100%	16,300
合成例6	—	—	35	—	24	41	10	99%	13,200
合成例7	30	25	10	—	15	20	1	99%	17,600
合成例8	15	20	0	10	25	30	5	100%	24,300
合成例9	15	—	55	—	10	20	5	87%	8,700
合成例10	5	7	36	—	23	20	0	99%	11,400
合成例11	10	18	20	—	23	29	25	100%	13,700

AA: アクリル酸

MA: メタクリル酸

PIPE: α -メチル-p-ヒドロキシスチレン

St: スチレン

IBXA: イソボルニルアクリレート

n-BA: n-ブチルアクリレート

GMA: グリシジルメタクリレート

【0076】

【実施例および比較例】合成例で合成したアルカリ可溶性樹脂 (A) 100部を、溶剤成分である乳酸エチル 100部に溶解し、さらに放射線ラジカル重合開始剤

(C) 成分である2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (BASF社製、商品名: ルシリンTPO) 20部およびイルガキュア651 (商品名: チバスペシャルティケミカルズ社製) 10部、表

2に記載のエチレン性不飽和化合物(B)を表2に記載の量、界面活性剤としてNBX-15(商品名、ネオス社製)0.3部を添加し、これらが完全に溶解するまで攪拌し、感放射線性樹脂組成物を製造した。実施例および比較例で用いた(A)成分、(B)成分、および(C)成分の内容を表2に記載した。

【0077】得られた感放射線性樹脂組成物を用いて下記のようにして物性を測定した。その結果を表3に示す。

特性の評価

①解像性と残膜率

シリコンウェハーにCr、Auを順でスパッタした基板の上にスピナーを用いて、感放射線性樹脂組成物を塗布した後、100℃で5分間ホットプレート上でプレベークして、膜厚25μmの塗膜を形成する。次に、解像度測定用のパターンマスクを介して、超高圧水銀灯(オスラム社製HBO-1000W/D)を用いて600mJ/cm²の紫外線で露光する。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.5%水溶液で現像する。この後、流水洗浄し、スピン乾燥して試験体であるパターン状硬化物を得る。これを走査型電子顕微鏡で観察し、解像度を測定する。ここで、解像度とは15×75μmの長方形パターンの解像で判断され、解像されている場合「○」、解像されていない場合「×」で示す。

【0078】残膜率は、現像後の膜厚を測定し求める。

表 2

	アルカリ可溶性樹脂(A)	エチレン性不飽和化合物(B)	放射線硬化重合開始剤(C)
実施例1	共重合体(A-1)	M8060 40部	L-TP0/I-651=20/10
実施例2		M8060 50部	
実施例3		M8060 60部	
実施例4		OPHA 40部	
実施例5		PETA 50部	
実施例6	共重合体(A-2)	M8060 25部	
実施例7	共重合体(A-3)	M8060 50部	
実施例8	共重合体(A-4)	M8060 40部	
実施例9	共重合体(A-5)	M8060 25部	
比較例1	共重合体(A-6)	M8060 25部	
比較例2	共重合体(A-7)	M8060 60部	
比較例3	共重合体(A-8)	M8060 50部	
比較例4	共重合体(A-9)	M8060 50部	
比較例5	共重合体(A-10)	M8060 60部	
比較例6	共重合体(A-11)	M8060 25部	

M8060: アロニックスM8060(商品名、東亜合成化学工業(株)製)

OPHA: ライトアクリレートDPE-6A(商品名、共栄社化学(株)製)

PETA: ビスコート#300(商品名、大阪有機化学工業(株)製)

L-TP0: ムリツTP0(商品名、BASF社製)

【0081】

【表3】

ここで、残膜率とは現像後の膜厚をプレベーク後の膜厚で除して、100を掛けた値である。残膜率の値が、95%以上で「◎」、90%以上で「○」、90%未満では「×」で示す。

②めっき液の濡れ性およびめっき耐性の評価

①で得られたパターン状硬化物を有する基板を、試験体として、シアン金めっき液として日本高純度化学社製テンペレジストEXを用い、5mA/dm²、60℃、50分で電解めっきを行い、その後剥離液としてTHB-S2(JSR社製)を用い、70℃、5分攪拌しながら浸漬を行い被試験体を得る。この試験体を光学顕微鏡で観察し15×75μmのパターンに沿いめっきが形成されている状態を、めっき液の濡れ性「○」、めっきが飛んでいる状態を「×」で示した。

【0079】さらに、この試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストのパターン状硬化物により保護された部分にめっきにより金が析出していない状態をめっき耐性「○」、異常な金の析出が観察される「×」で示す。

③剥離性

②で得られた試験体のめっき部を走査型電子顕微鏡で観察を行い、めっき部にパターン状硬化物の残さが認められない場合を「○」、残さが認められた場合を「×」で示す。

【0080】

【表2】

表 3

	解像性	残膜率	めっき液濡れ性	めっき耐性	剥離性
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
比較例1	×	a)	—	—	—
比較例2	×	×	○	×	○
比較例3	×	○	○	○	×
比較例4	×	×	○	×	○
比較例5	×	×	○	×	○
比較例6	×	○	○	○	×

a) パターン形成不可

【0082】表3に示したように、本発明の感放射線性樹脂組成物による実施例1～9では、厚膜塗布製膜性、解像性、耐めっき性、および剥離性に優れ、良好なめっきパターンを得ることができた。一方、不飽和基含有アルキル可溶性樹脂組成物が本発明の範囲から離脱した比較例1～6では、必要な解像性、耐めっき性、および剥離性が十分ではなかった。

【0083】

フロントページの続き

(72)発明者 木村 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 西村 洋子
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 西川 耕二
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA10 AA16 AB16 AC01
AD01 BC13 BC53 BC74 BC85
BC86 CA00 FA43
4J027 AA02 BA04 BA07 BA08 BA10
BA11 BA12 BA13 BA14 BA15
BA19 BA20 BA23 BA24 BA26
BA27 BA29 CB10 CD08 CD10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.